

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-121681

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月9日

A 62 D 1/02

6730-2E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 タンパク泡消火剤

⑮ 特 願 昭63-274363

⑯ 出 願 昭63(1988)11月1日

⑰ 発 明 者 大 歳 幸 男 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543

⑱ 発 明 者 後 藤 俊 朗 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

タンパク泡消火剤

2. 特許請求の範囲

1. 平均分子量4,000以下のカチオン性又は両性の含フッ素オリゴマーを含有するタンパク泡消火剤。

2. 含フッ素オリゴマーが、炭素数3～22のポリフルオロアルキル基を含有するオリゴマーである請求項1記載のタンパク泡消火剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特に極性溶剤用消火剤に適した、タンパク泡消火剤に関するものである。

〔従来の技術〕

液体可燃物の消火剤として、タンパク泡消火剤が最も有効であることは知られているが、可燃物がアルコール等の極性溶剤の場合には、泡が消泡しやすく、十分な消火ができないことも

又、知られている。この欠点を解決するために、タンパク泡消火剤にパーフルオロカーボン化合物からなるフッ素系界面活性剤を添加したり(特公昭54-38838号)、あるいは平均分子量5000以上のフッ素系水溶性高分子化合物を添加すること(特開昭55-52768号)が提案されている。

〔発明の解決しようとする課題〕

本発明者の検討によれば、前述のごとくタンパク泡消火剤にフッ素系界面活性剤を添加する方法では、2価金属塩を使わざるを得ないため、消火剤貯蔵時にこの金属塩に基づく沈殿が発生し、使用不可能となったり、タンパク泡の泡立ちが悪い等の問題点がある。一方、フッ素系水溶性高分子化合物を添加する方法では、この高分子化合物に基づく沈殿が発生したり、タンパク泡の展開速度が悪いために、消火時間が長くなる等の問題点がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は前述の問題点を解決すべくなされた

ものであり、タンパク泡に含フッ素カチオン性（又は両性）オリゴマーを添加することにより沈殿を生ずることなく、タンパク泡の泡立ちを阻害することなく優れた泡安定性を示す消火剤とすることができる。すなわち、本発明は、平均分子量4000以下のカチオン性又は両性含フッ素オリゴマーを含有するタンパク泡消火剤に関するものである。

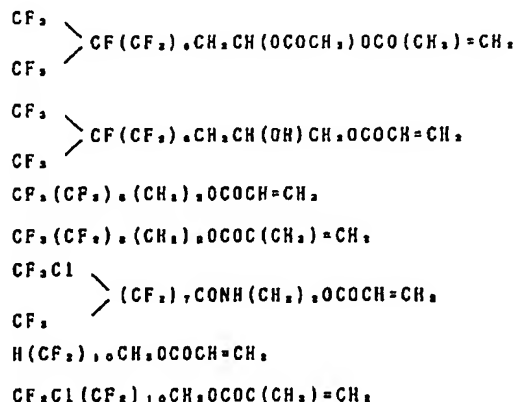
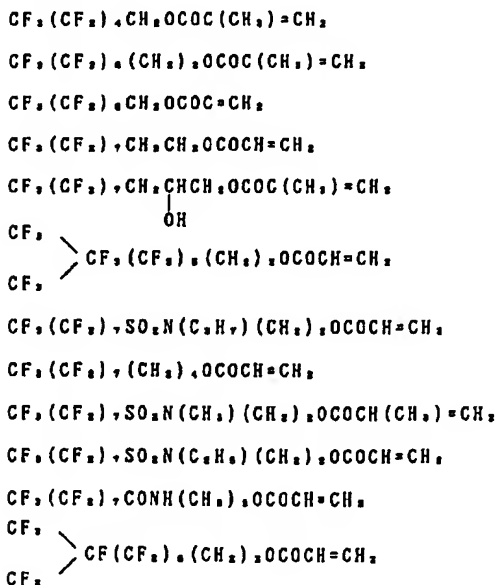
本発明における含フッ素オリゴマーは、カチオン性又は両性であるためアニオン性を示すタンパク泡とイオンの反応し、フッ素化タンパクを形成すると考えられるが、このフッ素化タンパクはアルコール等の極性溶剤に対し、極端に溶解性が低下するため、極性溶剤によりタンパク泡が消泡することもない。又、カチオン性又は両性に基づいて水溶性となることから、水溶性のタンパクに溶解しやすく、沈殿を発生することなく、タンパク泡の泡立ちも良好である。さらには、高分子量でなく適度な分子量であることから、タンパク泡の展開速度も速く、

短時間に消火することができる。

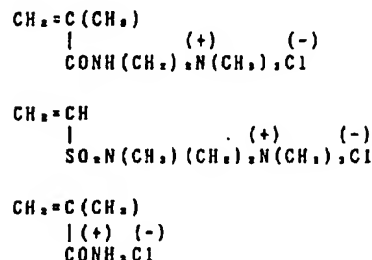
本発明の含フッ素オリゴマーとしては、炭素数3～22のポリフルオロアルキル基（アルキル基の水素の一部又は全部がフッ素で置換したもので、フッ素の一部が他のハロゲンで置換されていてもよい。）、カチオン性又は両性を示す基を含有するオリゴマーが好適である。このような含フッ素オリゴマーを得るためには、ポリフルオロアルキル基とカチオン性又は両性を示す基とを同時に含有するモノマーを重合して単独重合オリゴマーとしたり、これらの基を別々に含有するモノマー同志を共重合してランダム、ブロック、グラフト等の形態を有する共重合オリゴマーとする方法が好適である。又、本発明の含フッ素オリゴマーの分子量調整には、 $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{I}$ ,  $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Br}$ ,  $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$ , 等の連鎖移動剤を用いればよい。前記ポリフルオロアルキル基を含有するモノマーのかわりとして、あるいは、同時に前記のようなポリフルオロアルキ

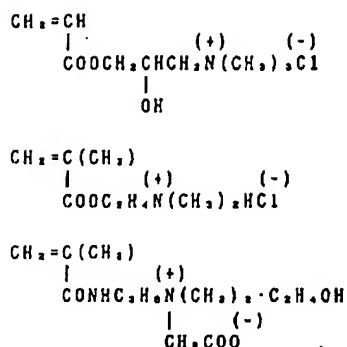
ル基を含有する連鎖移動剤（分子量調整剤）を用いることもできる。

ポリフルオロアルキル基を含有するモノマーとしては、下記のアクリレートやメタクリレートが好ましい。



一方、カチオン性又は両性を示す基を含有するモノマーとしては、下記化合物が好ましい。





本発明における含フッ素オリゴマーを構成する他のモノマーとしては、含フッ素オリゴマーをより水溶性とするために有効なオキシエチレン基等の水溶性基を含有するモノマーをはじめとして、例えば以下の重合性モノマーである。

エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、弗化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタクリル酸とそのアルキルエステル、ポリ(オキシエチレ

は電離性放射線など)の作用により、溶液重合させる方法が通常採用され得る。溶液重合に好適な溶剤は、トルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、メチルクロロホルム等である。かかるオリゴマーの分子量は、大きすぎると沈殿が発生したり、タンパク泡の展開速度が悪いため、消火時間が長くなること、又、小さすぎると十分にフッ素化タンパクを形成できず、極性溶剤によりタンパク泡が消泡しやすくなることから、数平均分子量が約1,000~4,000、好ましくは約1,000~3,000の範囲から選定するとよい。オリゴマーの分子量調整には前述の各種連鎖移動剤を用いればよい。

ポリフルオロアルキル基を含有するモノマーとカチオン性又は両性を示す基を含有するモノマーとその他のモノマーを共重合して得られる共重合オリゴマーの各モノマーの共重合割合は、通常ポリフルオロアルキル基を含有するモノ

マー)アクリレート、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート、ポリ(オキシプロピレン)アクリレート、ポリ(オキシプロピレン)メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、 $N$ -メチロールアクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート又はアクリレート、無水マレイン酸、アジリジニルアクリレート又はメタクリレート、ポリシロキサンを有するメタクリレート又はアクリレート、 $N$ -ビニルカルバゾール。

又、本発明における含フッ素オリゴマーを得るためには、原料の重合し得るモノマーを、適当な有機溶媒に溶かし、重合開始源(使用する有機溶媒に溶ける過酸化剤、アゾ化合物あるい

はモノマー15~70重量%、カチオン性又は両性を示す基を含有するモノマー5~30重量%、その他のモノマー0~80重量%が適当である。

本発明における含フッ素オリゴマーのタンパク泡消火剤中の配合量は、タンパク泡と反応して、フッ素化タンパクを形成し、泡立ちに優れ、泡安定性が良好となる範囲から選定すればよく、タンパク泡消火剤中0.1~20重量%、好ましくは0.5~5重量%であり、通常これを水で10~50倍に希釈して使用する。

本発明のタンパク泡消火剤中には、部分的に加水分解されたタンパク質のような補助発泡剤、高分子量のポリオキシエチレングリコール、アルキレングリコールのアルキルエーテル等の発泡安定剤、あるいはグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールのごとき凍結防止剤、シリコン系界面活性剤、pH調整剤、防錆剤等の各種補助剤を併用し得る。

本発明のタンパク泡消火剤は、特にアルコール、ケトン、エステル、エーテル類等の極性溶

剤の火災に対して有効であるが、ガソリン、軽油、重油、シクロヘキサン、シンナー、ベンゼン、トルエン等の各種可燃物の火災に対しても適用可能である。

## [実施例]

## 製造例 1

三口フラスコに  $C_6F_{11}C_2H_4SH$  : 22.5g,  $CH_2=CHCOOC_2H_4C_6F_{11}$  : 32.5g,  $CH_2=CHCON(CH_2)_2$  : 42.1g,  $CH_2=C(CH_3)CONH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$  : 16g, イソプロピルアルコール : 190g を入れ、 $N_2$  ガスでバージする。開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 0.8g 入れた後、フラスコの内温を 70℃ にし、約 10 時間撹拌を続けることで目的とする含フッ素オリゴマーを得た。

## 製造例 2

三口フラスコに  $C_{12}H_{25}SH$  : 16.8g,  $CH_2=CHCOOC_2H_4NSO_2C_6F_{11}$  : 51.3g,  $C_2H_5$   
 $CH_2=CHCON(CH_2)_2$  : 21.1g,  $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$  : 2.2g,  $CH_2=CHCONH_2$  : 12.6g,

$CH_2=C(CH_3)CONH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$  : 10g、イソプロピルアルコール : 185g を入れ、 $N_2$  ガスでバージする。開始剤として AIBN を 0.8g 入れた後、フラスコの内温を 70℃ にし、約 10 時間反応することで目的とする含フッ素オリゴマーを得た。

以下同様に表 1 に示す組成の化合物を合成し消火剤としての性能を評価した。

## 消火性能評価方法

1.4m × 1.4m × 0.3m の鋼製の水槽に燃料としてイソプロピルアルコール 200ℓ を入れる。含フッ素オリゴマーを 1.0 重量% 含有するタンパク泡消火剤を 20℃ の淡水で 30 倍に希釈した消火液 80ℓ を加圧用チッソボンベの配管がなされたタンクに入れる。このタンクにタンパク泡消火剤用発泡ノズルの付いたホースを接続し、水槽の上端にノズルの泡放出ヘッドを設置する。1 分間燃料を燃焼させた後、消火液の入ったタンクを 7 kg/cm<sup>2</sup> に加圧し、毎分 10ℓ 消火液を供給し消火時間を測定する。

表 1

製造例	含フッ素オリゴマー	モノマー組成 (重量%)	分子量
1	$C_6F_{11}C_2H_4COOCH=CH_2$ / $CH_2=CHCON(CH_2)_2$ / $CH_2=C(CH_3)CONH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / 分子重量調整剤 : $C_6F_{11}C_2H_4SH$	26/40/16/18	2,700
2	$CH_2=CHCOOC_2H_4NSO_2C_6F_{11}$ / $C_2H_5$ / $CH_2=CHCON(CH_2)_2$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$ / $CH_2=C(CH_3)CONH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / 分子重量調整剤 : $C_{12}H_{25}SH$	40/20/12/2 / 10/16	1,260
3	$CH_2=CHCON(CH_2)_2$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$ / $CH_2=CH(CH_2)_2COOCH_2CH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / 分子重量調整剤 : $C_6F_{11}C_2H_4SH$	42/17/23/18	2,700
4	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(CH_2)_2C_6F_{11}$ / $CH_2=CHCONHCH_2$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2(C_2H_4O)_2H$ / $CH_2=CH(CH_2)_2COOCH_2CH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / 分子重量調整剤 : $C_6F_{11}C_2H_4SH$	40/35/2/15/8	1,800

表 1 (続き)

製造例	含フッ素オリゴマー	モノマー組成 (重量%)	分子量
5	$CH_2=CHCOOC_2H_4C_6F_{11}$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$ / $CH_2=C(CH_3)CONH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_2H$ / 分子重量調整剤 : $C_6F_{11}C_2H_4COOCH_2SH$	40/15/4/23/18	3,000
6	$CH_2=CHCOOC_2H_4NSO_2C_6F_{11}$ / $C_2H_5$ / $CH_2=CHCON(CH_2)_2$ / $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N(CH_2)_2HCl$ / 分子重量調整剤 : $HOC_2H_4SH$	40/37/18/5	1,600
7	$CH_2=CHCOOCH_2CH(CH_2)_2OC_2H_4C_6F_{11}$ / $CH_2=CHCON(CH_2)_2$ / $CH_2=CHCONHCH_2$ / $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$ / 分子重量調整剤 : $HOC_2H_4SH$	40/27/18/10/5	1,600

表 2

実 施 例	含フッ素 オリゴマー	添加量	発泡倍率	25% 排液時間	消火時間	沈 殿 量 (vol%)
	製造例1	1.0	7.8	4'06"	3'30"	微 量
例	" 2	1.0	7.6	3'50"	3'20"	"
	" 3	1.0	7.9	4'10"	3'45"	"
	" 4	1.0	7.6	3'40"	2'30"	"
	" 5	1.0	7.4	3'30"	2'50"	"
	" 6	1.0	7.8	4'30"	3'10"	"
	" 7	1.0	7.6	4'10"	2'50"	"
比 較 例	—	0	8.1	3'30"	消火不能	"
	製造例1の カチオン性 モノマー不 含オリゴ マー	1.0	7.8	3'30"	消火不能	"
		2.0	7.4	3'30"	消火不能	"
例	製造例1の 分子量調整 剤不含ポリ マー 分子量 10,000	1.0	5.4	4'30"	5'30"	2.0

添 加 量：淡水で希釈前のタンパク発泡化剤中の含フッ素オリゴマー  
添加量（重量%）

発 泡 倍 率：自治省令第26号に定められた方法。

25%排液時間： //

## 〔発明の効果〕

本発明における含フッ素オリゴマーは、アニオン性を示すタンパクとイオンの反応し、フッ素化タンパクを形成する。このフッ素化タンパクは水に対して適度な溶解性を有しているため、消火剤貯蔵時に沈殿を生ずることなく、泡立ちにも優れるものである。又、泡自体が極性溶剤に対し極度に溶解性が低下するフッ素化タンパクにより形成されているため、極性溶剤用の消火に対して極めて消泡しにくくすることができる。

代理人（弁理士） 内 田 明  
代理人（弁理士） 菅 原 亮 一  
代理人（弁理士） 安 西 篤 夫  
代理人（弁理士） 平 石 利 子